

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年11月25日 (25.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/101701 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C09J 179/08, 7/00, H01L 21/52 成瀬 功 (NARUSE,Isao) [JP/JP]; 〒259-1131 神奈川県伊勢原市 伊勢原 1-14-16 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005266 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2004年4月13日 (13.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-136252 2003年5月14日 (14.05.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都 港区 東新橋一丁目 5番 2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 児玉 洋一 (KODAMA, Youichi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 丸山 浩 (MARUYAMA,Hiroshi) [JP/JP]; 〒241-0024 神奈川県 横浜市 旭区 本村町 17-1-519 Kanagawa (JP).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

A1

WO 2004/101701 A1

(54) Title: ADHESIVE RESIN COMPOSITION AND ADHESIVE AGENT IN FILM FORM, AND SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE SAME

(54) 発明の名称: 接着性樹脂組成物及びフィルム状接着剤並びにそれを用いた半導体装置

(57) Abstract: An adhesive resin composition for use in preparing an adhesive agent in the form of a film being excellent in the adhesiveness at a low temperature and in the resistance to heat; an adhesive agent in the form of a film comprising the adhesive resin composition; and a semiconductor device using said adhesive agent in the form of a film.

(57) 要約: 低温接着性と耐熱性に優れたフィルム状接着剤に用いられる接着性樹脂組成物及びそれからなるフィルム状接着剤、並びに該フィルム状接着剤を用いた半導体装置を提供する。

明細書

接着性樹脂組成物及びフィルム状接着剤並びにそれを用いた半導体装置

5

技術分野

本発明は、ICやLSI等の半導体素子同士の接着や、それらと支持部材との接着に使用されるダイボンド用材料としてのフィルム状接着剤に用いられる接着性樹脂組成物及びそれからなるフィルム状接着剤、並びに該フィルム状接着剤を用いた半導体装置に関する。

10

背景技術

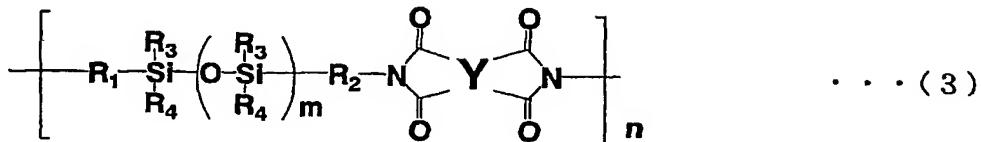
近年、ICやLSIといった半導体素子同士の接着や、それらと支持部材との接着に使用されるダイボンド用材料に、従来から用いられているペースト状接着剤に代わり、フィルム状接着剤が用いられるようになってきている。特に、チップサイズパッケージ、スタックパッケージ、システムインパッケージ等の実装面積の小さい、高密度実装半導体装置においては、ペースト状接着剤に比べて厚み精度やはみ出し制御性に優れたフィルム状接着剤が広く適用されるようになってきている。

この様な近年の高密度実装化に伴い、半導体素子の薄型化も進んでおり、 $100\mu m$ 厚以下のウエハへのフィルム状接着剤の貼り付けは、ウエハ破損を防止するために、薄削り時に使用される表面保護テープを貼り付けた状態で行われる。

この貼り付け工程における貼り付け温度が高いと、耐熱性の低い表面保護テープが熱変質し、ウエハの反りが発生し、ウエハのカートリッジへの収納、搬送に大きな不具合が生じる。そのため、より低温で接着できる性質（以下、低温接着性という。）を有するフィルム状接着剤

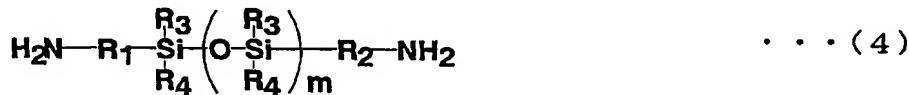
が求められていた。

この用途に適応できる低温接着性に優れたフィルム状接着剤としては、例えば、下記一般式（3）



（式（3）中、Yは4価の有機基を表し、R₁及びR₂は二価の炭化水素基、R₃及びR₄は一価の炭化水素基を表し、R₁とR₂、R₃とR₄はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、mは2以上の整数であり、nは1以上の整数である。）で表される繰り返し構造単位を有するポリイミドシロキサンからなるものが知られている（特開平5-331444号公報、特許第2996857号公報、特開平9-59589号公報、特開平11-92744号公報等を参照）。

上記ポリイミドシロキサンは、通常、下記一般式（4）



（式（4）中、R₁及びR₂は二価の炭化水素基、R₃及びR₄は一価の炭化水素基を表し、R₁とR₂、R₃とR₄はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、mは2以上の整数である。）で表されるジアミノポリシロキサンを少なくともジアミン成分として用い、下記一般式（5）



(式(5)中、Yは4価の有機基を表す。)で表されるテトラカルボン酸二無水物を酸二無水物成分として用い、これらを加熱イミド化反応させて製造することができることも知られている。

前記式(4)で表されるジアミノポリシロキサンは、通常、下記一般
5 式(6)



(式(6)中、R₁及びR₂は二価の炭化水素基、R₃及びR₄は一価の炭化水素基を表し、R₁とR₂、R₃とR₄はそれぞれ同一でも異なって
10 いても良い。)で表されるジアミノシロキサン化合物と、下記一般式
(7)



(式(7)中、R₃及びR₄は一価の炭化水素基を表し、それぞれ同一
15 でも異なっていてもよく、1は3以上の整数である。)で表される環状
シロキサンとをアルカリ触媒存在下で反応させることで得られる。こ
の反応は平衡反応のため、一般式(4)で表されるジアミノポリシロ
キサン中に、必然的に一般式(7)で表される環状シロキサンが不純
物として残存する。

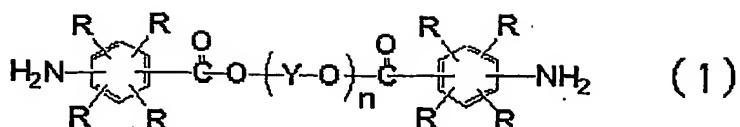
20 この残存した環状シロキサンは、非反応性であるものの、その分子量
に依存した沸点を有し、低分子量のものは比較的低い温度で揮発する。
その結果、本発明者らは、環状シロキサンの低減処理を施していない

ジアミノポリシロキサンを原料としたポリイミドシロキサンからなるフィルム状接着剤を、半導体装置の製造に使用すると、その工程内における加熱で環状シロキサンが揮発し、不具合をもたらすことがあることを見出した。

- 5 例えは、製造工程の一つにワイヤーボンディング工程があるが、そこでは製造中の半導体装置が 150°C ~ 200°C 程度の温度に数分～1 時間程度さらされる。その際に、低沸点の環状シロキサン（環状 3 量体の沸点：134°C、環状 4 量体の沸点：175°C）が揮発すると、ワイヤーボンディングのパッド部を汚染し、ワイヤーボンディングの
10 接着強度の低下やボンディングミスを誘発することがあり、問題となっていた。

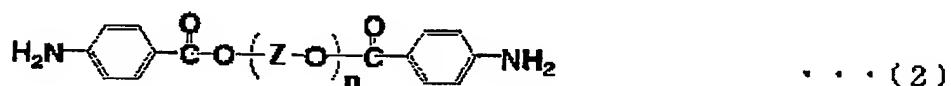
- また一方、近年、環境問題が深刻視される中で、半導体装置と基板との接合に用いられるはんだの鉛フリー化が進みつつある。鉛フリーはんだの有力候補として Sn-Ag-Cu 系はんだが挙げられており、
15 その融点は約 220°C であり、現行の Sn-Pb 系はんだの融点約 180°C に比べて約 40°C も高く、鉛フリーはんだを用いた実装時の半導体装置の表面温度は 250 ~ 260°C に達すると言われている。そのため、260°Cにおいても十分な接着強度を保持する耐熱性に優れたフィルム状接着剤が求められていた。

- 20 前記の問題点を解決するために、本発明は低温接着性と耐熱性に優れたフィルム状接着剤に用いられる接着性樹脂組成物及びそれからなるフィルム状接着剤、並びに該フィルム状接着剤を用いた半導体装置を提供することを目的としている。



(式 (1) 中、 R は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基からなる群より選ばれる原子または基を表し、 n は平均 1 ~ 50 の正数であり、 Y は炭素数 2 ~ 10 の無置換または置換の 2 価の有機基を表し、 n が 2 以上のとき複数の Y は同一でも異なっていてもよい。) で表されるジアミンを含むジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られる熱可塑性ポリイミドと、該熱可塑性ポリイミド 100 重量部に対して 1 ~ 200 重量部の割合で熱硬化性樹脂を含有することを特徴とする。

10 前記一般式 (1) で表されるジアミンが下記一般式 (2)



(式 (2) 中、 n は平均 1 ~ 50 の正数であり、 Z は炭素数 2 ~ 10 のアルキレン基を表し、 n が 2 以上のとき複数の Z は同一でも異なっていてもよい。) で表されるジアミンであることは、比較的に容易に合成可能であるため、本発明の接着性樹脂組成物の好ましい態様である。前記一般式 (1) で表されるジアミンが全ジアミン成分中に 20 モル % 以上含まれていることは、低温接着性の点で本発明の接着性樹脂組成物の好ましい態様である。

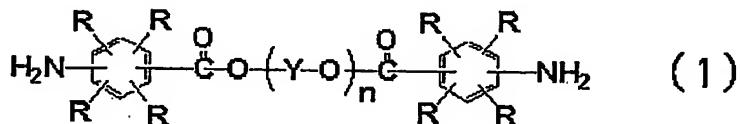
第二の発明は、前記の接着性樹脂組成物からなるフィルム状接着剤 20 である。

第三の発明は、前記フィルム状接着剤を用いて半導体素子が接着さ

れ製造された半導体装置である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の接着性樹脂組成物は、下記式（1）で表されるジアミンを含むジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られる熱可塑性ポリイミドと、熱硬化性樹脂を含有する。



(式（1）中、Rはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基からなる群より選ばれる原子または基を表し、nは平均1～50の正数であり、Yは炭素数2～10の無置換または置換の2価の有機基を表し、nが2以上のとき複数のYは同一でも異なっていてもよい。)

上記式（1）で表されるジアミンは、両末端にo-、m-、又はp-アミノ安息香酸エステル基を持つジアミンである。中でも両末端がp-アミノ安息香酸エステル基である前記式（2）のものが好ましい。

式（1）中、nは平均1～50の正数、好ましくは平均3～25の正数である。Yは炭素数2～10のアルキレン基が好ましく、更に好ましくは炭素数2～5のアルキレン基である。

nが2以上のときは、複数のYは同一でも異なっていてもよい。

Rのハロゲン原子としては、フッ素、塩素等が挙げられ、炭化水素基としてはメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。Yの炭素数2～10の無置換または置換の2価の有機基としてはアルキレン基、アルキルエーテル基等が挙げられ、炭素数2～10のアルキレン

基としては、例えば、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン等が挙げられ、中でもテトラメチレンが好ましい。

式（1）で表されるジアミンの具体例としては、例えばポリテトラメチレンオキシドージー_o-アミノベンゾエート、ポリテトラメチレンオキシドージー_m-アミノベンゾエート、ポリテトラメチレンオキシドージー_p-アミノベンゾエート、ポリトリメチレンオキシドージー_o-アミノベンゾエート、ポリトリメチレンオキシドージー_m-アミノベンゾエート、ポリトリメチレンオキシドージー_p-アミノベンゾエート等が挙げられるが、これらに限定されない。中でも好ましいのは、一般式（2）で表されるポリテトラメチレンオキシドージー_p-アミノベンゾエートである。

このジアミンの全ジアミン成分に含まれる量は20モル%以上であることが好ましく、さらには40モル%以上であることが好ましい。上限は80モル%以下が好ましい。この範囲であれば、接着剤とした場合に接着温度が高くなることを抑制できる。

また、式（1）で表されるジアミンと共に使用できるジアミンとしては、例えば、3, 3' -ジアミノベンゾフェノン、4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、3, 3' -ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' -ビス（3-アミノフェノキシ）ビフェニル、4, 4' -ビス（4-アミノフェノキシ）ビフェニル、1, 3-ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼン、1, 4-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、ビス（3-（3-アミノフェノキシ）フェニル）エーテル、ビス（4-（4-アミノフェノキシ）フェニル）エーテル、1, 3-ビス（3-（3-アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、1, 4-ビス（4-（4-アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、ビス（3-（3-（3-アミノフェノキシ）フェノキシ）フェニル）エーテル、ビス（4-（4-（4-

アミノフェノキシ) フェノキシ) フェニル) エーテル、1, 3-ビス
5 (3-(3-(3-アミノフェノキシ) フェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス(4-(4-アミノフェノキシ) フェノキシ) フェノキシ) ベンゼン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ) フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン等が挙げられるが、これらに限定されない。これらの中では、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ) ビフェニル、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス(3-(3-アミノフェノキシ) フェノキシ) ベンゼンが好ましい。これらは単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

15 本発明で使用できるテトラカルボン酸二無水物に制限はなく、従来公知のテトラカルボン酸二無水物を用いることができ、用いるテトラカルボン酸二無水物の種類により、様々なガラス転移温度を有するポリイミドを得ることができる。

本発明で使用されるテトラカルボン酸二無水物の具体例としては、例
20 えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、オキシ-4, 4'-ジフタル酸二無水物、エチレングリコールビストリメリート二無水物、2, 2-ビス(4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル) プロパン二無水物等が挙げられ、これらは単独あるいは2種以上混合して用いられる。

これらの中では、オキシ-4, 4'-ジフタル酸二無水物、エチレングリコールビストリメリート二無水物が好ましい。

- ポリイミドの製造方法としては、公知方法を含め、ポリイミドを製造可能な方法が全て適用できる。中でも、有機溶媒中で反応を行うことが好ましい。この反応において用いられる溶媒として、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、ジメチルスルホキシド、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、フェノール、クレゾール等が挙げられる。これらは単独あるいは2種以上混合して用いられる。
- また、この反応における反応原料の溶媒中の濃度は、通常、2～50重量%、好ましくは5～40重量%であり、テトラカルボン酸二無水物とジアミン成分との反応モル比は、テトラカルボン酸二無水物／ジアミン成分で0.8～1.2の範囲であることが好ましい。この範囲であれば、耐熱性が低下することがなく好ましい。
- ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸合成における反応温度は、通常、60℃以下、好ましくは50℃以下10℃以上である。反応圧力は特に限定されず、常圧で十分実施できる。また、反応時間は反応原料の種類、溶媒の種類および反応温度によって異なるが、通常0.5～24時間で十分である。本発明に係るポリイミドは、このようにして得られたポリアミド酸を100～400℃に加熱してイミド化するか、または無水酢酸等のイミド化剤を用いて化学イミド化することにより、ポリアミド酸に対応する繰り返し単位構造を有するポリイミドが得られる。
- また、130℃～250℃で反応を行うことにより、ポリアミド酸の生成と熱イミド化反応が同時に進行し、本発明に係るポリイミドを得ることができる。すなわち、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物とを有機溶媒中に懸濁または溶解させ、130～250℃の加熱下

に反応を行い、ポリアミド酸の生成と脱水イミド化とを同時に行わせることにより、本発明に係るポリイミドを得ることができる。

- 本発明のポリイミドの分子量に特に制限はなく、用途や加工方法に応じ、任意の分子量とすることができる。本発明のポリイミドは、用いるジアミン成分、テトラカルボン酸二無水物の量比を調節することにより、例えば、ポリイミドを0.5 g/dlの濃度でN-メチル-2-ピロリドンに溶解した後、35°Cで測定した対数粘度（分子量の指標）の値として、0.1～3.0 dl/gの範囲内で任意の値とすることが可能である。
- 10 本発明において、ポリイミドという表現は、100%イミド化したポリイミド以外に、その前駆体であるポリアミド酸が一部共存した樹脂も含んでいる。
- また、上記反応で得られたポリイミド溶液はそのまま用いても良いが、該ポリイミド溶液を貧溶媒中に投入してポリイミドを再沈析出させて15 も良い。
- 本発明の接着性樹脂組成物は、上記ポリイミドに熱硬化性樹脂及び必要に応じフィラーを含有させて得られる。
- 熱硬化性樹脂としては、加熱により3次元網目構造を形成するものであれば特に限定されるものではないが、硬化性に優れる観点から、分子内に少なくとも2個エポキシ基を含むエポキシ化合物と硬化剤とかなる樹脂が好ましい。
- エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールFのグリシジルエーテル、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ化合物等が挙げられる。
- 20 25 エポキシ化合物の配合量は、ポリイミド100重量部に対して、1～200重量部、好ましくは1～100重量部である。この範囲であれば、耐熱性が維持され、フィルム形成能が悪くなることがない。

また、硬化剤としては、例えば、イミダゾール系硬化剤、フェノール系硬化剤、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤等が挙げられる。樹脂組成物の保存安定性という観点から、好ましくは、熱潜在性及び長い可使時間を有するものが良い。

5 硬化剤の配合量は、エポキシ化合物 100 重量部に対して、0～20 重量部の範囲内であることが好ましい。この範囲内であれば、樹脂溶液状態でゲルが生じにくく、樹脂溶液の保存安定性に優れる。

フィラーとしては、公知のものであれば特に限定されるものではないが、有機フィラーとしては、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、
10 フェノール樹脂等の樹脂溶解溶剤に不溶になるまで高分子化あるいは架橋した微粒子タイプのフィラーが具体例として挙げられ、無機フィラーとしては、アルミナ、酸化アンチモン、フェライト等の金属酸化物の微粒子、あるいはタルク、シリカ、マイカ、カオリン、ゼオライト等のケイ酸塩類、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等の微粒子が具体
15 例として挙げられる。上記フィラーは単独または2種以上混合して使用することができる。

上記フィラーの配合量はポリイミド 100 重量部に対して 0～500 0 重量部、好ましくは 0～3000 重量部の範囲内である。この範囲内であれば、樹脂溶液状態でフィラーが沈降し難く、樹脂溶液の保存安定性に優れる。一方、フィラーが多すぎると、フィルム状接着剤とした際に接着性が低下することがある。

また、必要に応じて、カップリング剤を添加しても良い。カップリング剤は、本発明の目的を損なわないものであれば特に限定されるものではないが、樹脂溶解溶剤への溶解性が良好なものが好ましい。例えば、
25 シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤等が具体例として挙げられる。

カップリング剤の配合量はポリイミド 100 重量部に対して 0～50

重量部、好ましくは0～30重量部の範囲内である。この範囲内であれば、耐熱性が低下することはない。

本発明における接着性樹脂組成物は、30℃以上200℃以下にガラス転移温度あるいは軟化温度を有するものが好ましい。この範囲に
5 ガラス転移温度あるいは軟化温度を有することで、本発明の特徴である低温接着性を發揮することが可能となる。ガラス転移温度が30℃を下回って低くなり過ぎた場合、フィルム状接着剤とした際、タック性が大きくなり作業性が低下するだけでなく保存安定性も悪くなる場合がある。また、200℃を超えて高くなると、それからなるフィル
10 ム状接着剤を用いて半導体装置を作製する際、実装温度が高温になるので好ましくない場合がある。

なお、フィルム状接着剤のガラス転移温度は、接着性樹脂組成物のものと同じである。

上記の本発明の接着性樹脂組成物を用いてフィルム状接着剤を製造する方法は特に制限はなく、例えば、該接着性樹脂組成物を有機溶媒に溶解させた樹脂溶液を、樹脂フィルムや耐熱性フィルムの片面または両面に塗布した後、加熱して溶媒を揮発させフィルム化する方法が挙げられる。

本発明のフィルム状接着剤製造の際に用いる有機溶媒は、材料を均一に溶解、混練または分散できるものであれば制限はなく、例えばN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、ジメチルスルホキシド、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、フェノール、クレゾール等が挙げられる。これらは単独あるいは2種以上混合して用いられる。

ここで、フィルム状接着剤製造の際に用いる樹脂フィルムとしては、

上記接着性樹脂組成物を溶解させるために用いる有機溶媒に不溶であり、かつ、溶媒を揮発させる加熱フィルム化過程において、軟化や熱劣化しないものであれば、どのような材質でも良い。好ましくはフィルム状接着剤との剥離性に優れた樹脂フィルムが良く、その例として、

- 5 表面にシリコーン処理あるいはテフロン(登録商標)処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム等が挙げられる。

耐熱性フィルムとしては、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、
10 ポリエーテル、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトンの耐熱性樹脂からなるフィルム、エポキシ樹脂ーガラスクロス、エポキシ樹脂ーポリイミドーガラスクロス等の複合耐熱フィルム等が挙げられる。好ましくは、ポリイミドが挙げられる。

15 フィルム状接着剤の厚さは、 $1 \mu m$ 以上 $50 \mu m$ 以下が好ましく、 $5 \mu m$ 以上 $40 \mu m$ 以下がより好ましい。薄くなり過ぎると、半導体装置の製造工程で用いる際、フィルム状接着剤と支持部材とを確実に接
着するのが困難となる場合があり、また $50 \mu m$ を超えて厚くしても、
支持部材に対する埋め込み性等が向上するわけでないので、この範囲内であれば十分である。

20 本発明のフィルム状接着剤は、半導体装置において、半導体素子を支持部材に接着するための、いわゆるダイアタッチフィルム等に好適に用いることができる。本発明のフィルム状接着剤からなる半導体装置の作製方法としては、特に限定されないが、例えば次のような方法を挙げることができる。

25 加熱した半導体ウェーハ裏面にフィルム状接着剤をロール貼り付けし、ウェーハ外周でフィルムを切断しフィルム状接着剤付きウェーハを得る。このウェーハを任意のサイズにダイシングし、フィルム状接着剤付き半導体素子を得る。次いでこれを支持部材に加熱圧着する。その後、ワイヤーボンディング工程、モールド工程を経て半導体装置が得

られる。

支持部材としては、リジッド基板、フレキシブル基板、リードフレーム等を、またチップを数層に積層する場合は、チップ、スペーサー等を挙げることができる。

5 (実施例)

以下、本発明を、実施例によりさら詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(合成例 1)

攪拌機、窒素導入管、温度計、メシチレンを満たしたディーンスター
10 ク管を備えた 300 m¹ の五つ口のセパラブルフラスコに、4, 4'-
ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル 17.00 g、ポリテトラメチレンオキシドージー p-アミノベンゾエート(イハラケミカル
工業株式会社製、商品名:エラスマー 1000、平均分子量 1305)
40.14 g、N-メチル-2-ピロリドン 86.3 g、メシチレン
15 37.0 g を計り取り、窒素雰囲気下で 50 °C に加熱し溶解させ、そこ
にオキシ-4, 4'-ジフタル酸二無水物 25.05 g を少量ずつ
添加した。その後、窒素導入管を溶液内に挿入し(バブリング状態に
し)、系内の温度を 170 °C ~ 180 °C に加熱し、水を共沸除去しながら
14 時間保持した。冷却後、N-メチル-2-ピロリドン 61.6
20 g、メシチレン 26.4 g を加え希釈し、ポリイミド(P-1)の溶
液を得た。このポリイミド(P-1)の対数粘度を、N-メチル-2
-ピロリドンに 0.5 g/dl の濃度で溶液にした後、35 °C において、ウベローデ粘度計を用いて測定した結果、0.45 dl/g であ
った。

25 (合成例 2)

攪拌機、窒素導入管、温度計、メシチレンを満たしたディーンスター
ク管を備えた 300 m¹ の五つ口のセパラブルフラスコに、1, 3-

ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼン 8.00 g、ポリテトラメチレンオキシドージー p-アミノベンゾエート（イハラケミカル工業株式会社製、商品名：エラスマー 1000、平均分子量 1305）53.58 g、N-メチル-2-ピロリドン 88.1 g、メチレン 37.5 g を計り取り、窒素雰囲気下で 50°C に加熱し溶解させ、そこにオキシー-4, 4'-ジフタル酸二無水物 22.29 g を少量ずつ添加した。

その後、窒素導入管を溶液内に挿入し（バーリング状態にし）、系内の温度を 170°C ~ 180°C に加熱し、水を共沸除去しながら 14 時間保持した。冷却後、N-メチル-2-ピロリドン 62.5 g、メチレン 26.8 g を加え希釈し、ポリイミド（P-2）の溶液を得た。このポリイミド（P-2）の対数粘度を、N-メチル-2-ピロリドンに 0.5 g/dl の濃度で溶解した後、35°Cにおいて、ウベローデ粘度計を用いて測定した結果、0.41 dl/g であった。

15 (合成例 3)

攪拌機、窒素導入管、温度計、メチレンを満たしたディーンスターク管を備えた 300 ml の五つ口のセパラブルフラスコに、1, 3-ビス（3-（3-アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン 14.0 g、ポリテトラメチレンオキシドージー p-アミノベンゾエート（イハラケミカル工業株式会社製、商品名：エラスマー 1000、平均分子量 1305）46.59 g、N-メチル-2-ピロリドン 85.8 g、メチレン 36.8 g を計り取り、窒素雰囲気下で 50°C に加熱し溶解させ、そこにオキシー-4, 4'-ジフタル酸二無水物 21.14 g を少量ずつ添加した。その後、窒素導入管を溶液内に挿入し（バーリング状態にし）、系内の温度を 170°C ~ 180°C に加熱し、水を共沸除去しながら 14 時間保持した。冷却後、N-メチル-2-ピロリドン 61.3 g、メチレン 26.3 g を加え希釈し、ポリイミド

(P-3) の溶液を得た。このポリイミド (P-3) の対数粘度を、N-メチル-2-ピロリドンに 0.5 g/dl の濃度で溶解した後、35°Cにおいて、ウベローデ粘度計を用いて測定した結果、0.41 dl/g であった。

5 (合成例 4)

攪拌機、窒素導入管、温度計、メシチレンを満たしたディーンスターク管を備えた 300 ml の五つ口のセパラブルフラスコに、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン 10.00 g、ジアミノポリシロキサン（東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社製、BY1-6-853U、平均分子量 920）47.21 g、N-メチル-2-ピロリドン 89.3 g、メシチレン 38.3 g を計り取り、窒素雰囲気下で 50°C に加熱し溶解させ、そこにオキシー-4, 4'-ジフタル酸二無水物 27.86 g を少量ずつ添加した。その後、窒素導入管を溶液内に挿入し（バブリング状態にし）、系内の温度を 170°C～180°C に加熱し、水を共沸除去しながら 14 時間保持した。冷却後、N-メチル-2-ピロリドン 49.6 g、メシチレン 21.3 g を加え希釈し、ポリイミド (P-4) の溶液を得た。このポリイミド (P-4) の対数粘度を、N-メチル-2-ピロリドンに 0.5 g/dl の濃度で溶解した後、35°Cにおいて、ウベローデ粘度計を用いて測定した結果、0.24 dl/g であった。

(実施例 1)

合成例 1 で得られたポリイミド (P-1) の溶液に、その固形分 100 重量部に対して、エポキシ化合物（三井化学株式会社製、VG3101）20 重量部、イミダゾール系硬化剤（四国化成工業株式会社製、2MAOK-PW）1 重量部、シリカ系フィラー（株式会社龍森製、1-FX）40 重量部を配合し、攪拌機にて十分に混合し、接着性樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を表面処理 PET フィルム（帝

人デュポンフィルム株式会社製、A31、厚さ $50\mu\text{m}$ ）上にキャストし、90°Cで20分間加熱後、PETフィルムを剥離し、厚さ $25\mu\text{m}$ の単層フィルム状接着剤を得た。得られた単層フィルム状接着剤のガラス転移温度（Tg）をTMA（株式会社マック・サイエンス製、
5 TMA 4000）により測定した結果、49°Cであった。

耐熱性を評価するために、5mm角に切断した単層フィルム状接着剤を5mm角のシリコンチップと20mm角のシリコンチップの間に挟み、200°C、0.1N荷重、1秒間加熱圧着した後、180°C、無荷重、3時間加熱硬化した。得られた試験片の剪断強度を、シェアスターを用いて、260°C、30秒間加熱時に測定した結果、6MPaであった。

また、得られた単層フィルム状接着剤を試料とし、それから揮発する環状シロキサンの総量を、以下の条件でガスクロマトグラフィー測定した結果、検出限界以下（≤1ppm）であった。結果を表1に記載
10 する。

<ガスクロマトグラフィーの条件>

装置：Hewlett Packard社製、7694/6890GCシステム

分離カラム：HP-5MS、30m、0.25mmφ

20 分離カラムオーブン温度：40°C（3分）→10°C/分昇温→300°C

測定方法：試料0.5gを10mlのバイアス瓶に採取し、封をし、これを180°Cで30分間加熱した時の揮発分を測定。

（実施例2）

合成例2で得られたポリイミド（P-2）の溶液を使用した以外は実
25 施例1と同様に樹脂配合して接着性樹脂組成物を調製し、それを用いてフィルム状接着剤を得た。得られたフィルム状接着剤について実施例1と同様に接着性評価、耐熱性評価及び環状シロキサン揮発量測定

を行った。結果を表1に記載する。

(実施例3)

合成例3で得られたポリイミド(P-3)の溶液を使用した以外は実施例1と同様にして、接着性評価、耐熱性評価及び環状シロキサン揮発量測定を行った。

結果を表1に記載する。

(比較例1)

合成例4で得られたポリイミド(P-4)の溶液を使用した以外は実施例1と同様にして、接着性評価、耐熱性評価及び環状シロキサン揮発量測定を行った。

結果を表1に記載する。

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
ポリイミド (配合量)	P-1 (100重量部)	P-2 (100重量部)	P-3 (100重量部)	P-4 (100重量部)
エポキシ化 合物(配合 量)	V G 3101 (20重量部)	V G 3101 (20重量部)	V G 3101 (20重量部)	V B 3101 (20重量部)
硬化剤 (配合量)	2MAOK-PW (1重量部)	2MAOK-PW (1重量部)	2MAOK-PW (1重量部)	2MAOK-PW (1重量部)
フィラー (配合量)	1-FK (40重量部)	1-FK (40重量部)	1-FK (40重量部)	1-FK (40重量部)
Tg(°C)	49	48	54	52
熱時剪断強 度(MPa)	6	7	7	3
環状シロキサン揮 発量(ppm)	<1	<1	<1	85

以上より、実施例1～3の接着性樹脂組成物を用いたフィルム状接着剤は低いガラス転移温度を持ち低温接着性に優れ、高い熱時剪断強度を発揮し耐熱性に優れていることがわかる。また、ジアミノポリシロキサンを原料として得られたポリイミドからなる比較例1の樹脂組成物のフィルム状接着剤からは環状シロキサンが85ppm検出される

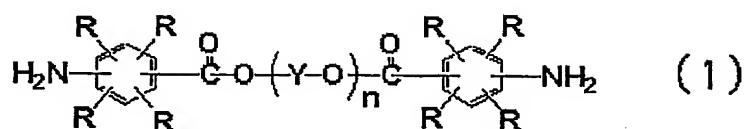
のに対して、実施例 1～3 のフィルム状接着剤からは検出されなかつた。

産業上の利用可能性

本発明の接着性樹脂組成物を用いれば、優れた低温接着性と優れた耐熱性を併せ持つフィルム状接着剤を提供することが可能である。また、ジアミノポリシロキサンを原料として用いていないので実装時に問題となる環状シロキサンの揮発がなく、そのためこのフィルム状接着剤を用いた半導体装置は実装信頼性に優れる。

請求の範囲

1. 下記一般式 (1)

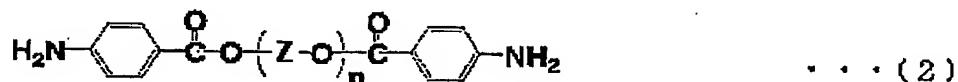


5

(式 (1) 中、Rは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基からなる群より選ばれる原子または基を表し、nは平均1～50の正数であり、Yは炭素数2～10の無置換または置換の2価の有機基を表し、nが2以上のとき複数のYは同一でも異なっていてもよい。)で表されるジアミンを含むジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られる熱可塑性ポリイミドと、該熱可塑性ポリイミド100重量部に対して1～200重量部の割合で熱硬化性樹脂を含有することを特徴とする接着性樹脂組成物。

2. 前記一般式 (1) で表されるジアミンが下記一般式 (2)

15



(式 (2) 中、nは平均1～50の正数であり、Zは炭素数2～10のアルキレン基を表し、nが2以上のとき複数のZは同一でも異なっていてもよい。)で表されるジアミンであることを特徴とする請求の範囲第1項記載の接着性樹脂組成物。

20 3. 前記一般式 (1) で表されるジアミンが全ジアミン成分中に20モル%以上含まれていることを特徴とする請求の範囲第1項記載の接

着性樹脂組成物。

4. 請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の接着性樹脂組成物からなるフィルム状接着剤。
5. 請求の範囲第4項記載のフィルム状接着剤を用いて半導体素子が接着され製造された半導体装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005266

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09J179/08, C09J7/00, H01L21/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09J179/08, C09J7/00, H01L21/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-348556 A (Kaneka Corp.), 18 December, 2001 (18.12.01), Claims, Par. No. [0002] & WO 2000/061658 A1 & WO 2001/034678 A1 & EP 1193280 A2 & EP 1281727 A2 & US 2003-0045669 A1	1-5
X	JP 6-200218 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 19 July, 1994 (19.07.94), Claims; Par. Nos. [0002], [0015] (Family: none)	1-5
X	JP 2003-27034 A (Kaneka Corp.), 29 January, 2003 (29.01.03), Claims: Par. Nos. [0001] to [0002] (Family: none)	1-5

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 May, 2004 (13.05.04)Date of mailing of the international search report
01 June, 2004 (01.06.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/005266

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-27014 A (Kaneka Corp.), 29 January, 2003 (29.01.03), Claims; Par. Nos. [0001] to [0002] (Family: none)	1-5
X	JP 2002-69420 A (Kaneka Corp.), 08 March, 2002 (08.03.02), Claims; Par. No. [0034] (Family: none)	1-5
X	JP 2001-311053 A. (Kaneka Corp.), 09 November, 2001 (09.11.01), Claims; Par. Nos. [0001] to [0002] (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/005266

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))
 Int. Cl' C09J 179/08, C09J 7/00, H01L 21/52

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))
 Int. Cl' C09J 179/08, C09J 7/00, H01L 21/52

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-348556 A (鐘淵化学工業株式会社) 2001.12.18, 特許請求の範囲, 段落【0002】 &WO 2000/061658 A1 &WO 2001/034678 A1 &EP 1193280 A2 &EP 1281727 A2 &US 2003-0045669 A1	1-5
X	JP 6-200218 A (三井東圧化学株式会社) 1994.07.19, 特許請求の範囲, 段落【0002】, 【0015】	1-5

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.05.2004

国際調査報告の発送日

01.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

橋本 栄和

4V 8620

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	(ファミリーなし)	
X	J P 2003-27034 A (鐘淵化学工業株式会社) 2003. 01. 29, 特許請求の範囲, 段落【0001】-【0002】 (ファミリーなし)	1-5
X	J P 2003-27014 A (鐘淵化学工業株式会社) 2003. 01. 29, 特許請求の範囲, 段落【0001】-【0002】 (ファミリーなし)	1-5
X	J P 2002-69420 A (鐘淵化学工業株式会社) 2002. 03. 08, 特許請求の範囲, 段落【0034】 (ファミリーなし)	1-5
X	J P 2001-311053 A (鐘淵化学工業株式会社) 2001. 11. 09, 特許請求の範囲, 段落【0001】-【0002】 (ファミリーなし)	1-5